

交流粉末电致发光器件的介质 对老化性能的影响*

胡启富 林秀森 邓彩玲 林爱清

(厦门大学物理系 厦门 361005)

【摘要】 本文研究了介质对交流粉末电致发光器件的发光老化性的影响,用具有特殊性能的水溶性苯丙乳胶作为介质制备的交流粉末电致发光器件,其发光老化性能得到较大幅度提高;并分析了这种发光器件老化的主要原因和机制,提出防止发光老化应注意的问题。

关键词 电致发光器件 介质 苯丙乳胶

EFFECT OF MEDIUMS ON AGEING PERFORMENCE OF AC POWDER ELECTROLUMINESCENT DEVICE

Hu Qifu Lin Xiuse Deng Cailing Lin Aiqing

(Physics Department of Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract: The effect of the mediums on ageing performance of AC powder electroluminescent device is researched, the special water-soluble phenylpropionic emulsion used as a medium is introduced into AC powder electroluminescent device and the ageing performance of the device is raised. The main cause and mechanism for the ageing of electroluminescent device is analyzed and the problems on avoiding ageing is also given as well.

Keywords: electroluminescent device, medium, phenylpropionic emulsion

目前,交流粉末电致发光器件在显示技术和特殊照明等方面已有广泛的应用。发光寿命(即老化性能)是发光器件最重要的指标之一,现水平还不高,多年来一直是国内外科学家研究的重点之一,Lehmann W^[1]早在 1966 年就研究出一种长寿命的交流电致发光粉(荧光体),他认为发光体本身的发光寿命是足够长的,交流粉末电致发光器件的

发光寿命关键在于制屏工艺。选择性能良好的介质(粘合剂)和采用合理的工艺配方,对提高交流粉末电致发光器件的发光亮度和寿命是至关重要的。为了寻找新的介质和探索新的工艺条件,近年来,我们进行了大量的实验研究。

1 实验

* 国家自然科学基金资助项目

为了研究介质对交流粉末电致发光器件的发光老化性能的影响,分别用水溶性苯丙乳胶、醇酸树脂 P₅₃₅₋₇₇₀ 三种不同的介质制备交流粉末电致发光器件。制屏工艺均采用喷涂法。这种发光器件的具体制备工艺和结构与文献^[2]所述类似,这里不再重述。同时,为了便于比较,把上面所制备的三种介质的发光屏,每一块都分成 2 小块,其中的一小块在严格的干燥气氛中用高温脱水处理过的分子筛进行防潮密封,另一小块不密封,把他们都做成发光器件。在室温下用同样的激发条件(即 160V、800Hz)进行连续老化实验(测试前,每一种发光器件均未经老化试验),测试其发光亮度 J_t 与连续工作时间 t 的关系(J_{1t} 、 J_{2t} 、 J_{3t} 分别代表以水溶性苯丙乳胶、醇酸树脂和 P₅₃₅₋₇₇₀ 为介质的器件的发光亮度)。测试结果见表 1。为了便于比较,对上面各种发光器件所测得的发光亮度数据,都用它的初始亮度进行归一化。另外,因未防潮密封的三种发光器件的测试结果一样,都是衰减得非常之快,表中只列出 P₅₃₅₋₇₇₀ 的这种发光器件的实验数据 (J_{4t})。

表 1 交流粉末电致发光器件的发光亮度 (J_t) 与工作时间 (t) 的关系

t (h)	0	1	5	10	15	30	50	75	100	125
J_{1t} (J_{10})	1	0.941	0.778	0.731	0.694	0.631	0.578	0.539	0.506	0.483
J_{2t} (J_{20})	1	0.942	0.800	0.725	0.676	0.576	0.505	0.450	0.408	0.375
J_{3t} (J_{30})	1	0.948	0.817	0.746	0.695	0.602	0.526	0.468	0.425	0.393
J_{4t} (J_{40})	1	0.459	0.205	0.148	0.132	0.087	0.073	0.058	0.052	0.050

2 结果与讨论

根据表 1 的数据,分别作出以水溶性苯丙乳胶、醇酸树脂和 P₅₃₅₋₇₇₀ 为介质制备的交流粉末电致发光器件在外加电压 160V、800Hz 激发下连续工作时的发光亮度 J_t 与时间 t 的关系特性曲线,如图 1 所示,曲线 a、b、c 分别代表经防潮密封的以水溶性苯丙乳胶、醇酸树脂和 P₅₃₅₋₇₇₀ 为介质的交流粉末电

致发光器件的 $J_t \sim t$ 特性曲线;曲线 d 代表未经防潮密封的以 P₅₃₅₋₇₇₀ 为介质的发光器件的 $J_t \sim t$ 特性曲线。比较图中的 a、b、c、d 各曲线,一目了然,经防潮密封的以水溶性苯丙乳胶为介质的交流粉末电致发光器件的 $J_t \sim t$ 特性最好;其次是以 P₅₃₅₋₇₇₀ 为介质的发光器件;第三是以醇酸树脂为介质的发光器件;最差的是未经防潮密封的发光器件。

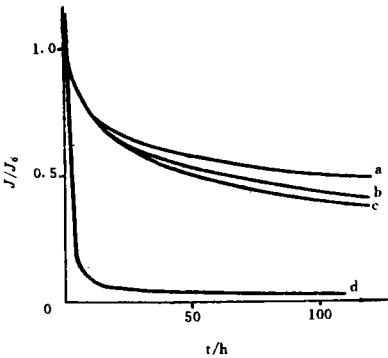


图 1 交流粉末电致发光器件的 $J-t$ 曲线
a) 苯丙乳胶; b) 醇酸树脂; c) P₅₃₅₋₇₇₀; d) 未封装的 P₅₃₅₋₇₇₀ 发光器件

利用文献^[3]提供的方法即用拟合公式:

$$\text{Log}(J_0/J_t) = a \text{Log} t - C$$

和双对数坐标,根据表 1 的实验数据分别作出经防潮密封的以水溶性苯丙乳胶、醇酸树脂和 P₅₃₅₋₇₇₀ 为介质的三种交流粉末电致发光器件的老化特性曲线,见图 2。在图 2 中,直线 a、b、c 分别代表以水溶性苯丙乳胶、醇酸树脂和 P₅₃₅₋₇₇₀ 为介质的发光器件的发光老化特性。从图 2 我们可以分别估算得到以水溶性苯丙乳胶、醇酸树脂和 P₅₃₅₋₇₇₀ 为介质的各种粉末交流电致发光器件的半寿命(即 $J_0/2$ 寿命)、 $J_0/3$ 寿命(即发光器件的亮度下降到初始亮度的三分之一时的工作时间)和 $J_0/4$ 寿命,见表 2。从表 2 可知,用水溶性苯

丙乳胶为介质制备的交流粉末电致发光器件的老化性能最好，它的半寿命比以醇酸树脂和 P₅₃₅₋₇₇₀ 为介质的发光器件的约提高一倍；而 J₀/3 寿命和 J₀/4 寿命（对于亮度高的发光器件，J₀/4 亮度还可继续使用）却提高好几倍，所以用不同介质制备的交流粉末电致发光器件，其老化性能的好坏差别很大，用水溶性苯丙乳胶为介质制备的这种发光器件老化性能得到较大幅度提高，说明介质对器件的发光老化性能起着非常重要的作用。

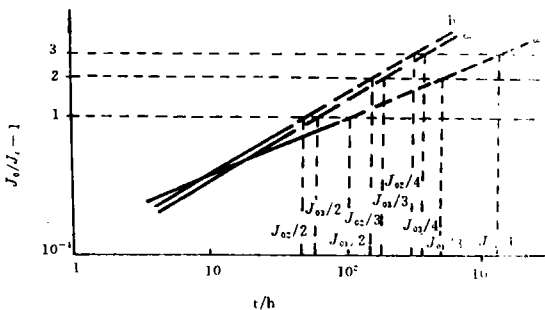


图 2 交流粉末电致发光器件的老化特征
a) 苯丙乳胶；b) 醇酸树脂；
c) P₅₃₅₋₇₇₀

表 2 各种粉末 ACCEL 器件的 J₀/2 寿命、J₀/3 寿命和 J₀/4 寿命

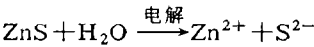
器件种类	苯丙乳 胶器件	醇酸树 脂器件	P ₅₃₅₋₇₇₀ 器件
J ₀ /2 寿命 (小时)	110	51	59
J ₀ /3 寿命 (小时)	520	164	190
J ₀ /4 寿命 (小时)	1360	322	375

这种水溶性苯丙乳胶是由丙烯酸丁脂、甲基丙烯酸、苯乙烯、丙烯酸等原料，添加一些醇类或醚类物质，共聚反应形成的一种水溶性乳液。它本身含水量约 52%。其成膜最主要的是水分挥发而形成高分子凝聚成膜。这种材料还加有流平剂，它具有独特的物理化学性能：硬结前是乳白色的完全混溶

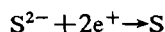
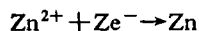
于水的溶液；硬结后形成的膜不但是透明柔软，而且是致密光亮，抗氧化、耐光、耐热性能好，抗水性能强。大概这就是用水溶性苯丙乳胶作介质做成的粉末交流电致发光老化性能得到较大幅度提高的主要原因。

另外，我们把这种材料配成喷液，经测试它的介质常数 ε 约为 14，比醇酸树脂 (ε=7) 和 P₅₃₅₋₇₇₀ (ε=10) 的介电常数大得多，用它作介质制备的粉末 ACCEL 器件不仅有良好的发光老化性能，而且发光亮度也比我们以前用醇酸树脂作介质的发光器件高得多。另外，水溶性苯丙乳胶价格便宜、配方简单，又可用水作稀释液和用水清洗喷涂用具，不仅节约大量有机溶剂，降低成本，而且大大减少环境污染。因此，一旦把水溶性苯丙乳胶用在生产粉末交流电致发光器件的制屏工艺上，对提高经济效益和社会效益都将很有意义。

在图 1 中，曲线 c 和 d 分别代表在用同一种介质制备的同一块发光屏上做成的经在严格的干燥气氛中用脱水处理过的分子筛进行防潮密封的和未密封的两种发光器件的 J_t~t 特性曲线。比较这两条曲线，可非常明显地看出这两种发光器件的老化性能差别非常大。经防潮密封的发光器件工作一小时后，其发光亮度为初始亮度的 95%；工作 24 小时后，它是初始亮度的 63% 左右。而未防潮密封的同样发光器件工作一小时后，其发光亮度还没有初始亮度的一半（见表 1）；工作 24 小时后，它只有初始亮度的十分之一左右。为什么没有防潮密封的粉末交流电致发光器件的发光亮度会衰减得那么快，而经防潮密封的同样发光器件却好得多？显然，这主要是空气中水汽的作用。由于在发光粉和介质内渗透进水份，使 ZnS:Cu 发光材料电解，破坏了发光体的结构^[4]。它的化学反应过程如下：



这些离子在电场作用下，分别向阴极和阳极移动，并获得和失去电子，反应结果如下：



Zn 原子的析出，潮解的发光屏在表面形成黑斑。由于发光材料 ZnS 基质受破坏，使器件的发光亮度下降。为了防止水汽潮解 ZnS，在电场中产生电解而引起发光老化，应尽量避免水份的侵入，必须分别在发光粉、粘结剂（介质）、制屏和防潮密封工艺上严格采用各种有效的脱水和防潮措施，使发光器件发光老化速度缓慢，从而延长器件的使用寿命。

除了水汽原因外，对于在干燥气氛中工作的粉末交流电致发光器件（例如把它们放在干燥盒里或进行严格的防潮密封），它们的发光老化机制又是如何呢？K. Hirabayashi 等人^[5]把粉末 ACEL 器件放在干燥盒里，通过实验证明：发光老化后的器件经过热处理后，其发光亮度得到恢复，其发光亮度恢复的时间关系与发光老化的时间关系类似，并且计算出老化和恢复的激发能都是 0.3eV 左右，说明发光亮度恢复是发光老化的完全相反的过程。由此得出结论：老化是由于在发光区域内而不是在整个发光体范围内 Cu 离子向硫化铜尖端的电迁移引起的，而恢复是由于 Cu 离子的热扩散得到的。根据这个结论，我们能够较好地解释在干燥气氛中工作的粉末 ACEL 器件的发光老化现象。对于这种发光器件，老化机制与发光机制是紧密相连的。在对粉末发光器件施加一定交流电压时，缀饰缺陷线（位错线）的硫化铜导电线尖端形成比外加平均电场高得多（约大二百倍）的局部场，在这局部场强的作用下，光

就以发光线形式发射出来。而在干燥气氛中工作的这种发光器件的发光老化是由于在发光区域内而不是在整个整个发光体范围内的铜离子在电场作用下向缀饰缺陷线的硫化铜导电线尖端迁移，使此尖端钝化，减少了局部电场，由此引起发光线的强度降低，致使发光器件的发光亮度减弱。

3 结论

通过对水溶性苯丙乳胶、醇酸树脂和 P₃₃₅₋₇₇₀ 三种不同介质制备粉末交流电致发光器件的老化性能的研究，说明介质对交流粉末电致发光器件的老化性能有很大影响。未防潮密封的发光器件的发光亮度衰减比有防潮的同样器件快得多，说明水汽是这种发光器件老化的主要原因，它使发光材料电解，破坏发光体的结构。在干燥气氛中工作的这种发光器件的老化是由于在发光区域内的 Cu 离子向硫化铜尖端的迁移引起的。我们用水溶性苯丙乳胶为介质制备的交流粉末电致发光器件的老化性能得较大幅度提高。因此，寻找性能良好的介质，对提高发光器件的使用寿命很有现实意义。

参考文献

- 1 Lehmann W. J. *Electrochem. Soc.*, 1966, 113 (1): 40—41
- 2 胡启富等. 厦门大学学报 (自然科学版), 1994, 33 (5): 620—624
- 3 胡启富. 厦门大学学报 (自然科学版), 1993, 32 (4): 430—433
- 4 葛葆王圭. 电致发光原理及应用. 北京: 测绘出版社, 1985, 122
- 5 Hirabayashi K et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129 (2): 362—365